

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-56651

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月11日

G 03 C 1/82
1/76

7915-2H
A-7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑭ 発明の名称 発汗現象及びスタチックマーク発生を防止したハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭61-200741

⑰ 出 願 昭61(1986)8月27日

⑱ 発 明 者 宇 佐 川 泰 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者 岩 垣 賢 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

明 細 書

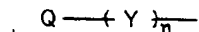
1. 発明の名称

発汗現象及びスタチックマーク発生を防止したハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式〔A〕で示される反復構造単位を含むポリウレタン又はポリ尿素を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔A〕



(式中、Qは紫外線吸収性化合物のn価の残基を表わし、Yは-O-または-NR₀-を表わし、R₀は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を表わし、nは2~4の整数である。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀写真感光材料(以下、

「写真感光材料」と称す)に関し、特にポリマー紫外線吸収剤を含有せしめることにより表面性状への悪影響がなく、スタチックマークが改良された写真感光材料に関する。

〔発明の背景〕

写真感光材料はポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリエチレン等で被覆されたラミネート紙のように比較的電気絶縁性の高い支持体上に、感光性写真乳剤が塗布されているので、感光材料の製造工程中、使用時等に静電電荷の蓄積が原因となって空中放電による放電火花を発生し、現像処理後に樹枝状等の様々な形の画像欠陥、いわゆるスタチックマークを生じ、商品価値を著しく損ねることがある。

従来、紫外線吸収剤により、特に300~400nmの紫外線光を遮光することによりスタチックマーク発生を防止する試みがなされてきた。

我々は、紫外線吸収剤として、特公昭55-12586号、特開昭53-97425号、同53-133033号、同53-131837号、同53-134431号、同59-10944号、R.

D. 18032号、特開昭54-18727号、英国特許 2,083,239号、同 2,083,240号、特開昭 53-129633号、英国特許 2,083,241号、西独特許出願 (OLS) 2,118,798号、英国特許 1,198,337号、米国特許 3,745,010号、特開昭54-95233号に記載の化合物を添加してみたが、スタチック防止効果が不充分であること、及び写真感光材料の表面にオイル状物あるいは粉末結晶状物が出現する発汗現象を見出した。

〔発明の目的〕

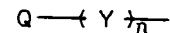
本発明の目的は、発汗現象を生ずることなく、スタチックマーク発生を防止した写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式〔A〕で示される反復構造単位を含むポリウレタン又はポリ尿素を含有するハロゲン化銀写真感光材料によって上記目的を達

成しうることを見出した。

一般式〔A〕



式中、Qは紫外線吸収性化合物のn価の残基を表わし、Yは-O-または-NR₀-を表わし、R₀は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を表わし、nは2~4の整数である。

〔発明の具体的構成〕

一般式〔A〕で表わされる反復構造単位を含むポリウレタンまたはポリ尿素として好ましいのは、下記一般式〔B〕または一般式〔C〕で表わされる反復構造単位を有するものである。

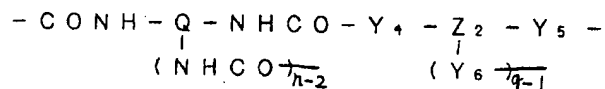
一般式〔B〕



式中、Z₁はp+1個のイソシアナート基を有するイソシアナート化合物のp+1価の残基を表わし、pは1以上の整数であり、Y₁、Y₂及びY₃はそれぞれ-O-又は-NR₀-を表わし、

R₀、Q及びnは一般式〔A〕におけるR₀、Q及びnと同様である。

一般式〔C〕

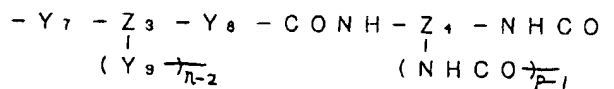


式中、Y₄、Y₅及びY₆はそれぞれ-O-又は-NR₀-であり、Z₂はY₄、Y₅及びY₆を合わせてq+1個有するポリヒドロキシ、ポリアミノまたはヒドロキシアミノ化合物のq+1価の残基を表わし、qは1以上の整数であり、R₀、Q及びnは一般式〔A〕におけるR₀、Q及びnと同様である。

一般式〔A〕、一般式〔B〕及び一般式〔C〕において、R₀で表わされるアルキル基としては好ましくは炭素数1~6のもの（例えばメチル基、ブチル基、ヘキシル基）が挙げられ、シクロアルキル基としては5~7員のもの（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基）が挙げられる。

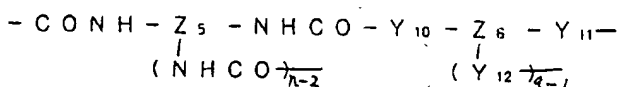
一般式〔B〕で表わされる反復構造単位を有するポリウレタンまたはポリ尿素は、一般式〔B〕

で表わされる反復構造単位の他に、更に



(Y₇、Y₈、Y₉、Z₄、n及びpはそれぞれ一般式〔B〕におけるY₁、Y₂、Y₃、Z₁、n及びpと同様であり、Z₃はY₇、Y₈及びY₉を合計n個有する化合物のn価の残基を表わす。)で表わされる反復構造単位を有していてもよい。

又、一般式〔C〕で表わされる反復構造単位を有するポリウレタンまたはポリ尿素は一般式〔C〕で表わされる反復構造単位の他に、更に

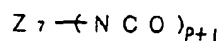


(式中、Y₁₀、Y₁₁、Y₁₂、Z₆、n及びqはそれぞれ一般式〔C〕におけるY₄、Y₅、Y₆、Z₂、n及びqと同様であり、Z₅はn個のイソシアナート基を有するイソシアナート化合物のn価の残基を表わす。)で表わされる反復構造単位を有していてもよい。

一般式〔A〕で表わされる反復構造単位を含むポリウレタンまたはポリ尿素はポリイソシアナート化合物とポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物またはヒドロキシアミノ化合物との反応（但し、ポリイソシアナート化合物並びに該ポリイソシアナート化合物と反応するポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物又はヒドロキシアミノ化合物の少なくとも一方は紫外線吸収性部分を有する。）により得ることができる。

本発明のポリウレタンまたはポリ尿素は好ましくは

一般式〔D〕



（式中、Z₁及びpは一般式〔B〕におけるZ₁及びpと同義である。）で表わされるイソシアナート化合物と

一般式〔E〕



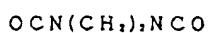
（式中、Q、Y及びnはそれぞれ一般式〔A〕におけるQ、Y及びnと同義であり、n個のYH

は同一でも異なってもよい。）で表わされる紫外線吸収性化合物との重付加反応により得ることができる。

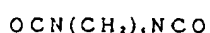
一般式〔D〕で表わされるイソシアナート化合物としては次のようなものが挙げられる。

以下余白

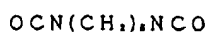
D-1



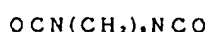
D-2



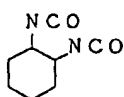
D-3



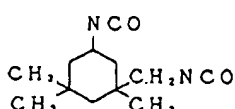
D-4



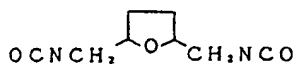
D-5



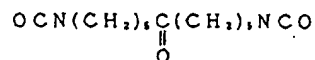
D-6



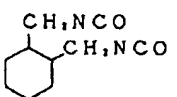
D-7



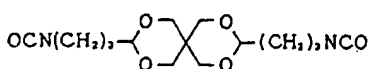
D-8



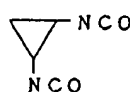
D-9



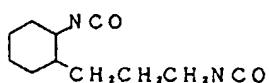
D-10



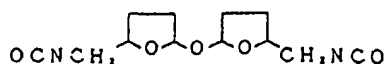
D-11



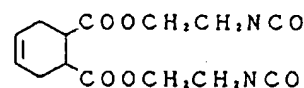
D-12



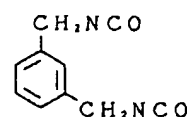
D-13



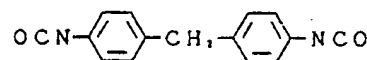
D-14



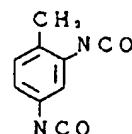
D-15



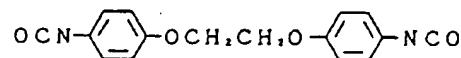
D-16



D-17

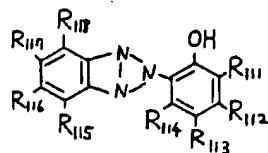


D-18

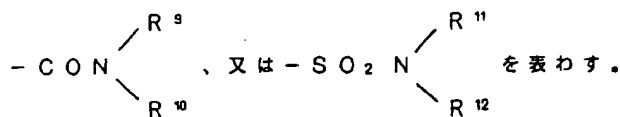


一般式〔E〕で表わされる紫外線吸収性化合物としては、好ましくは下記一般式〔I〕～〔IX〕で表わされるものが挙げられる。

一般式〔I〕

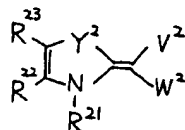


式中、 $R_{111} \sim R_{118}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～22のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ドデシル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ベンチルオキシ基、*sec*-オクチルオキシ基等）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、ナフトキシ基等）、アシル基（例えばアセチル基、ヘプタノイル基、ベンゾイル基等）、アミノ基またはニトロ基を示す。



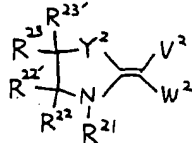
ここで R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ脂肪族基又はアリール基を表わし、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ水素原子、脂肪族基又はアリール基を表わし、 R^9 と R^{10} 及び R^{11} と R^{12} はそれぞれ互に連結して環を形成してもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 V^1 及び W^1 は全体として少なくとも2つのYH基（Yは前述のものと同義）を有する。

一般式〔Ⅲa〕



式中 R^{21} は脂肪族基又はアリール基を表わす。を表わす。 R^{22} 、 $R^{22'}$ 、 R^{23} 及び $R^{23'}$ はそれぞれ水素原子、脂肪族基又はアリール基を表わす。 R^{22} と R^{23} は連結してベンゼン環又はナフタレン

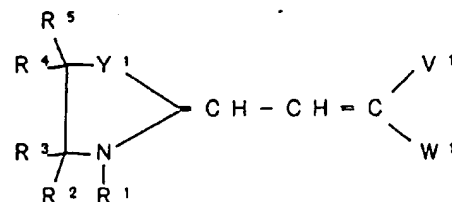
一般式〔Ⅲb〕



これらの各基は置換基を有するものを包含し、該置換基の例としてはアシルアミノアリール基、アルコキシアリール基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルキル基が挙げられる。

$R_{111} \sim R_{118}$ は全体として、少なくとも2つのYH基（Yは前述のものと同義）を有する。

一般式〔Ⅱ〕

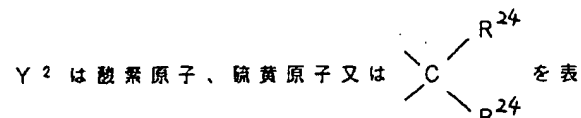


式中 R^1 は脂肪族基又はアリール基を表わし、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ水素原子、脂肪族基又はアリール基を表わす。

Y^1 は酸素原子、硫黄原子、エチレン基又はメチレン基を表わす。

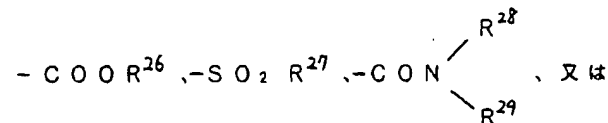
V^1 及び W^1 はそれぞれ水素原子-CN、-COR⁶、-COOR⁷、-SO₂R⁸、

環を形成してもよい。



わし、ここで R^{24} は水素原子又はアルキル基を表わす。

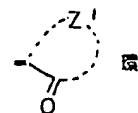
V^2 及び W^2 はそれぞれ-CN、-COR²⁵、



-SO₂N(R³⁰)(R³¹)を表わす。ここで R^{25} 、 R^{26} 及び

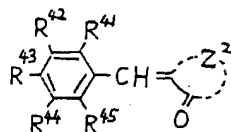
R^{27} はそれぞれ脂肪族基又はアリール基を表わし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はそれぞれ水素原子、脂肪族基又はアリール基を表わし、 R^{28} と R^{29} 、及び R^{30} と R^{31} はそれぞれ連結して環を形成して

もよい。更に V^2 と W^2 は連結して



を形成してもよく、ここで Z^1 は5員又は6員の酸性ケト環を形成するに必要な非金属原子群を表わす。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 V^2 及び W^2 は全体として少なくとも2つのYH基(Yは前述のものと同義)を有する。

一般式〔IV〕



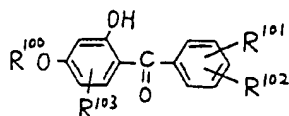
式中 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アシル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、又はオキシカルボニル基を表わし、 R^{41} と R^{42} 、 R^{43} と R^{44} 又は R^{44} と R^{45} はそれぞれ連結して5～6員環を形成してもよい。

R^{59} 、 R^{57} と R^{60} 及び R^{61} と R^{62} はそれぞれ連結して5～6員環を形成してもよい。

R^{56} 及び R^{57} はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基を表わす。

但し R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 及び R^{62} は全体として少なくとも2つのYH基(Yは前述のものと同義)を有する。

一般式〔VI〕



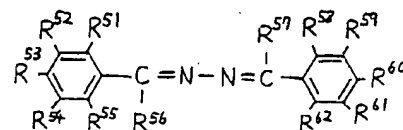
式中 R^{100} は水素原子、アシル基、カルバモイル基、脂肪族基又はアリール基を表わす。

R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、

Z^2 は5員又は6員の酸性ケト環を形成するに必要な非金属原子群を表わす。

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{45} 及び Z^2 により形成される環は全体として少なくとも2つのYH基(Yは前述のものと同義)を有する。

一般式〔V〕



式中 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{60} 、 R^{61} 及び R^{62} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アシル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アシルオキシ基又はオキシカルボニル基を表わし、 R^{51} と R^{52} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{54} と R^{55} 、 R^{57} と

スルファモイル基、スルホンアミド基、アシルオキシ基又はオキシカルボニル基を表わす。

R^{100} 、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} 及び一般式〔VI〕中の2つのベンゼン環は全体として少なくとも2つのYH基(Yは前述のものと同義)を有する。

一般式〔II〕、〔IIIa〕、〔IIIb〕、〔IV〕、〔V〕及び〔VI〕において R^1 及び R^{21} で示される脂肪族基は飽和でも不飽和でもよく、好ましくは炭素数1～10のものであり、置換基を有していてもよく、具体的にはメチル、エチル、*n*-ペンチル、イソヘキシル等の非置換のアルキル基、2-ヒドロキシプロピル、ベンジル、フェネチル、エトキシカルボニルエチル、メトキシエトキシエチル、2,3,3-テトラフルオロプロピル、アリル等の各基が挙げられる。 R^1 及び R^{21} で示されるアリール基の例としてはフェニル、*p*-トリル等の各基が挙げられる。

R^{100} で示される脂肪族基は飽和でも不飽和でもよく、好ましくは炭素数1～10の直鎖・分岐並びに環状のものであり、置換基を有していてもよ

く、具体的にはメチル-エチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル等の非置換のアルキル基、2-ヒドロキシプロピル、ベンジル、エトキシカルボニルエチル、アリル等の各基が挙げられ、アリアル基の例としてはフェニル、トリル等の各基、アシル基の例としてはアセチル、ベンゾイル等の各基、カルバモイル基の例としてはメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル等の各基が挙げられる。

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} で示される脂肪族基としては炭素数1~20のアルキル基であり、置換基を有していても良い。具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、2-エチルヘキシル、sec-ブチル等の非置換の基、及びヒドロキシエチル、ベンジル、カルバモイルメチル、メトキシエチル、アリル等の各基が挙げられる。アリアル基の例としてはフェニル、p-トリル、p-アミノフェニル、p-メトキシフェニル、p-

ドデシルオキシフェニル、n-エトキシカルボニルフェニル等の各基が挙げられる。

R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{28} と R^{29} 及び R^{30} と R^{31} が連結して形成する環としては例えばモルホリン、ピペリジン、ピロリジン等の環が挙げられる。

R^{22} と R^{23} が連結して形成するベンゼン環及びナフタレン環は置換基を有していても良く、置換基の例としてはメチル、フッ素、塩素、メトキシ、フェニル、カルバモイル、メタンスルホニル、カルボキシ、ヒドロキシ、フェニルオキシ等の各基が挙げられる。

R^{24} 、 R^{56} 及び R^{57} で示されるアルキル基の例としてはメチル、エチル、ベンジル等の各基が挙げられる。

R^{56} 及び R^{57} で示されるアリアル基の例としてはフェニル、p-トリル等の基が挙げられる。

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{51} ~ R^{55} 、 R^{58} ~ R^{62} 、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} で示されるハロゲン原子の例としてはフッ素、塩素、臭素等の各

原子が挙げられ、アルキル基の例としてはメチル、エチル、n-プロピル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、クロロプロピル、ベンジル、シアノエチル、カルボキシエチル等の各基が挙げられ、アリアル基の例としてはフェニル、トリル、メシチル、クロロフェニル等の各基、アルコキシ基の例としてはメトキシ、エトキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、メトキシエトキシ等の各基、アリアルオキシ基の例としてはフェノキシ、4-メチルフェノキシ等の各基、アルキルチオ基の例としてはメチルチオ、プロピルチオ等の各基、アリアルチオ基の例としてはフェニルチオ基、アルキルアミノ基の例としてはメチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ベンジルアミノ、ジアリルアミノ、シアノエチルアミノ等の各基、アリアルアミノ基の例としてはアニリノ、アニシジノ、トリイジノ、ジフェニルアミノ等の各基、アシルアミノ基の例としてはアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等の各基、カルバモイル基の例としてはメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイ

ル等の各基、アシル基の例としてはアセチル、ベンゾイル等の各基、スルホニル基の例としてはメチルスルホニル、フェニルスルホニル等の各基、スルファモイル基の例としてはエチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル等の各基、スルホンアミド基の例としてはメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド等の各基、アシルオキシ基の例としてはアセトキシ、ベンゾイルオキシ等の各基、オキシカルボニル基の例としてはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等の各基が挙げられる。

R^{41} と R^{42} 、 R^{43} と R^{44} 、 R^{44} と R^{45} 、 R^{51} と R^{52} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{54} と R^{55} 、 R^{58} と R^{59} 、 R^{59} と R^{60} 及び R^{61} と R^{62} がそれぞれ連結して形成する基としてはメチレンジオキシ、テトラメチレン、トリメチレン等の各基が挙げられる。

Z^1 及び Z^2 で形成される5員又は6員の酸性ケト環としては1, 3-インダンジオン核、バルビツール酸核(例えばバルビツール酸、1-フェニルバルビツール酸、1-メチル-3-オクチル

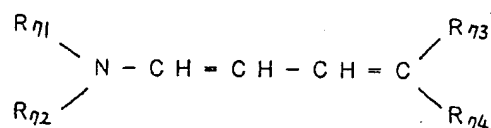
バルピツール酸など)、2-チオバルピツール酸核(例えば2-チオバルピツール酸、1-エチル-3-デシル-2-チオバルピツール酸など)、シクロヘキサン-1, 3-ジオン核(例えばジメドン-5, 5-ジエチルシクロヘキサン-1, 3-ジオンなど)、2, 4-ジアザ-1-アルコキシ-3, 5-ジオキソシクロヘキセン核(例えば2, 4-ジアザ-1-エトキシ-4-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル]-3, 5-ジオキソシクロヘキセン等)、2, 4-チアゾリジンジオン核(例えば3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-(2-ヒドロキシエチル)-2, 4-チアゾリジンジオン、3-アミノ-2, 4-チアゾリジンジオンなど)、2-イミノチアゾリジン-4-オン核(例えば2-フェニルイミノチアゾリジン-4-オン、3-フェニル-2-デシルイミノチアゾリジン-4-オン、3-エチル-2-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピルイミノ]チアゾリジン-4-オンなど)、ヒダントイン核(例えばヒダ

ントイン、1, 3-ジエチルヒダントイン、1-オクチル-3-フェニルヒダントインなど)、2, 4-オキサゾリジンジオン核(例えば3-エチル-2, 4-オキサゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-オキサゾリジンジオンなど)、2-イミノオキサゾリジン-4-オン核(例えば3-エチル-2-イミノオキサゾリジン-4-オン、3-フェニル-2-エチルイミノオキサゾリジン-4-オン、3-エチル-2-フェニルイミノオキサゾリジン-4-オン、3-エチル-2-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピルイミノ]オキサゾリジン-4-オンなど)、2-イミノイミダゾリジン-4-オン核(例えば2-イミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリジン-4-オン、2-デシルイミノ-1-エチル-3-フェニルイミダゾリジン-4-オン、2-フェニルイミノ-1-フェニル-3-シクロヘキシルイミダゾリジン-4-オン、1, 3-ジエチル-2-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピルイミノ]イミダゾリジン-4-オンな

ど)、イソオキサゾロン核(例えば3-フェニル-5-イソオキサゾロン、3-メチル-5-イソオキサゾロンなど)が挙げられる。

以下に
表す。

一般式 [VI]

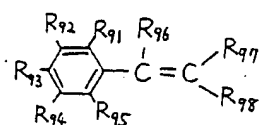


式中、 $R_{\eta 1}$ と $R_{\eta 2}$ は各々水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基(例えばメチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ドデシル基、エイコシル基、メトキシエチル基、エトキシプロピル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、クロロプロピル基、 N , N -ジエチルアミノプロピル基、シアノエチル基、ベンジル基、 p - α -ブチルフェネチル基、 p - α -オクチルフェノキシエチル基、3-(2, 4-ジ- α -アミルフェノキシ)プロピル基、エトキシカルボニルメチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-フリリエチル基等)、又は炭素原子数6~20のアリール基(例えば、トリル基、アニシル基、メシチル基、クロロフェニル基、2, 4-ジ- α -アミルフェニル基、ナフチル基等)を表わし、更に $R_{\eta 1}$ と $R_{\eta 2}$ は同時に水素原子を表わ

すことはない。更に R_{71} と R_{72} は結合して環状アミノ基（例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ヘキサヒドロアゼピノ基、ピペラジノ基等）を形成してもよい。 R_{73} はシアノ基、 $-\text{COOR}_{75}$ 、 $-\text{CONHR}_{75}$ 、 $-\text{COR}_{75}$ 、又は $-\text{SO}_2\text{R}_{75}$ を表わし、 R_{74} はシアノ基、 $-\text{COOR}_{76}$ 、 $-\text{CON}\begin{smallmatrix} R_{76'} \\ R_{76} \end{smallmatrix}$ 、 $-\text{COR}_{76}$ 又は $-\text{SO}_2\text{R}_{76}$ を表わし、 R_{75} と R_{76} は各々水素原子、炭素原子数 1～20 のアルキル基、又は炭素原子数 6～20 のアリール基を表わし、 R_{71} 又は R_{72} が表わすアルキル基、アリール基と同義である。更に R_{73} と R_{74} は結合して 1, 3-ジオキソシクロヘキサン環（例えば、ジメドン、1, 3-ジオキソ-5, 5-ジエチルシクロヘキサン等）、1, 3-ジアザ-2, 4, 6-トリオキソシクロヘキサン環（例えばバルピツール酸、1-フェニルバルピツール酸、1-メチル-3-オクチルバルピツール酸、1-エチル-3-オクチルオキシカルボニルエチルバルピツール酸等）、1, 2-ジアザ-3, 5-ジオキソシクロペンタン環

基等）、 R_{76} は炭素数 1～20 のアルキル基）を表わす。

一般式 [VII]



式中、 R_{91} 、 R_{92} 、 R_{93} 、 R_{94} 及び R_{95} は各々水素原子、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、炭素数 1～20 のアルキル基（例えばメチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*n*-オクチル基、エトキシプロピル基、ヒドロキシエチル基、クロロプロピル基、ベンジル基、シアノエチル基等）、炭素数 6～20 のアリール基（例えば、フェニル基、トリル基、メシチル基、クロロフェニル基等）、炭素数 1～20 のアルコキシ基（例えば、エトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、メトキシエトキシ基等）、炭素数 6～20 のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、4-メチルフェノ

（例えば 1, 2-ジアザ-1, 2-ジメチル-3, 5-ジオキソシクロペンタン、1, 2-ジアザ-1, 2-ジフェニル-3, 5-ジオキソシクロペンタン等）、又は 2, 4-ジアザ-1-アルコキシ-3, 5-ジオキソシクロヘキセン環（例えば、2, 4-ジアザ-1-エトキシ-4-[3-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル]-3, 5-ジオキソシクロヘキセン等）を形成してもよい。

更に R_{71} 、 R_{72} 、 R_{73} 、及び R_{74} は全体として少なくとも 2 つの YH 基（Y は前述のものと同義）を有する。

一般式 [VI] において好ましくは R_{71} と R_{72} は各々炭素数 1～20、特に 1～6 のアルキル基を表わし、 R_{73} はシアノ基、又は $-\text{SO}_2\text{R}_{75}$ （特に $-\text{SO}_2\text{R}_{75}$ ）を表わし、 R_{74} はシアノ基、又は $-\text{COOR}_{76}$ （特に $-\text{COOR}_{76}$ ）を表わす。 R_{75} と R_{76} は各々炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基（特に好ましくは R_{75} は、フェニル基（例えばフェニル基、トリル

キシ基等）、炭素数 1～20 のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、*n*-オクチルチオ基等）、炭素数 6～20 のアリールチオ基（例えばフェニルチオ基等）、アミノ基、炭素数 1～20 のアルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、炭素数 6～20 のアリールアミノ基（例えば、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、アニシジノ基、トルイジノ基等）、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等）、スルファモイル基（例えばエチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、又はオキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等）、を表わし、 R_{91} と R_{92} 、 R_{92}

と R_{93} 、 R_{93} と R_{94} 又は R_{94} と R_{95} は閉環して5または6員環を形成してもよい(例えばメチレンジオキシ基等)。 R_{96} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基(例えば、メチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基等)、を表わす。 R_{97} はシアノ基、 $-COOR_{99}$ 、 $-CONHR_{99}$ 、 $-COR_{99}$ 、又は $-SO_2R_{99}$ を表わし、 R_{98} はシアノ基、 $-COOR_{90}$ 、 $-CONHR_{90}$ 、 $-COR_{90}$ 又は $-SO_2R_{90}$ を表わし、 R_{99} と R_{90} は各々水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基を表わす。

更に R_{91} 、 R_{92} 、 R_{93} 、 R_{94} 、 R_{95} 、 R_{96} 、 R_{97} 、 R_{98} は全体として少なくとも2つのYH基(Yは前述のものと同義)を有する。好ましくは、 R_{91} 、 R_{92} 、 R_{93} 、 R_{94} 、及び R_{95} は各々水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20アルキルアミノ基、炭素数6

ミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アシル基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アシルオキシ基又はオキシカルボニル基を表わし、

R^{85} 及び R^{87} は水素原子、アルキル基又はフェニル基を、

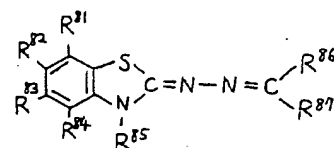
R^{86} は水素原子、又はフェニル基を表わし、

R^{81} ~ R^{86} は全体として少なくとも2つのYH基(Yは前述のものと同義)を有する。

R^{81} ~ R^{84} で示されるハロゲン原子の例としてはフッ素、塩素、臭素等の各原子が挙げられアルキル基の例としてはメチル、エチル、 n -プロピル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、クロロプロピル、ベンジル、シアノエチル、カルボキシエチル等の各基が挙げられ、アリール基の例としてはフェニル、トリルメチル、クロロフェニル等の各基、アルコキシ基の例としてはメトキシ、エトキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、メトキシエトキシ等の各基、アリールオキシ基の例としてはフェノキシ、4-メチルフェ

ニルアミノ基、ヒドロキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基を表わし、 R_{91} と R_{92} 、 R_{92} と R_{93} 、 R_{93} と R_{94} 又は R_{94} と R_{95} は閉環してもよい。 R_{96} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基を表わし、 R_{97} はシアノ基、 $-COOR_{99}$ 、 $-CONHR_{99}$ 、 $-COR_{99}$ 、又は $-SO_2R_{99}$ を表わし、 R_{98} はシアノ基、 $-COOR_{90}$ 、 $-CONHR_{90}$ 、 $-COR_{90}$ 、又は $-SO_2R_{90}$ を表わし、 R_{99} と R_{90} は各々炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基を表わす。

一般式〔IX〕



式中、 R^{81} ~ R^{84} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールア

ノキシ等の各基、アルキルチオ基の例としてはメチルチオ、プロピルチオ等の核基、アリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、アルキルアミノ基の例としてはメチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ベンジルアミノ、ジアクリルアミノ、シアノエチルアミノ、等の各基、アリールアミノ基の例としてはアニリノ、アニシジノ、トリイジノ、ジフェニルアミノ等の各基、アシルアミノ基の例としてはアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等の各基、カルバモイル基の例としてはメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル等の各基、アシル基の例としてはアセチル、ベンゾイル等の各基、スルホニル基の例としてはメチルスルホニル、フェニルスルホニル等の各基、スルファモイル基の例としてはエチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル等の各基、スルホンアミド基の例としてはメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド等の各基、アシルオキシ基の例としてアセトキシ、ベンゾイルオキシ等の各基、オキシカルボニル基の例としてはメトキシカルボニル、

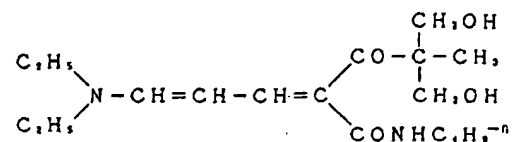
エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等の各基が挙げられる。

以上、一般式[E]で表わされる紫外線吸収性化合物としては、-YH基がQで表わされる残基中のアルキル基に結合している場合が好ましい。

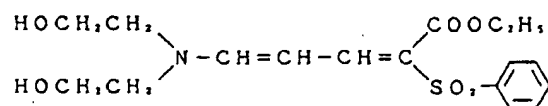
以下に、一般式[E]で示される紫外線吸収性化合物の具体例を示す。

以下余白
去る
可

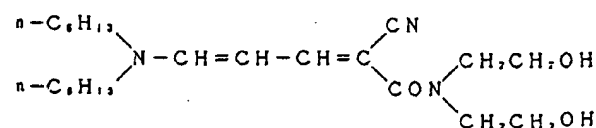
E-1



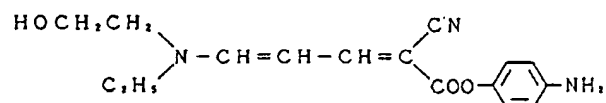
E-2



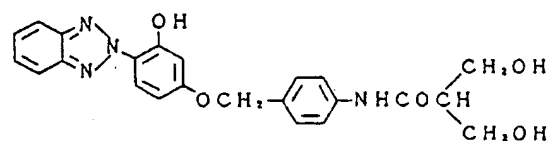
E-3



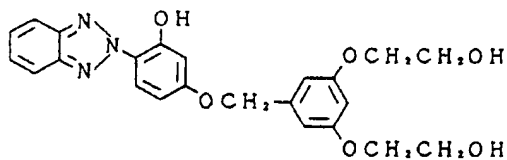
E-4



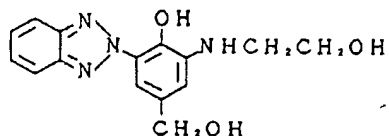
E-5



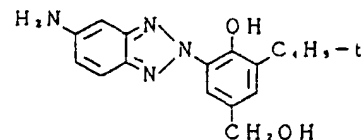
E-6



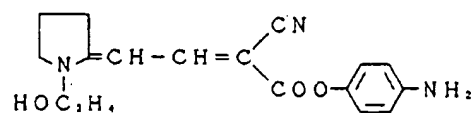
E-7



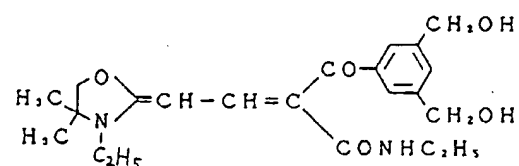
E-8



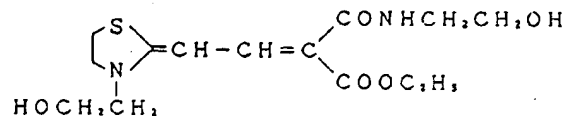
E-9



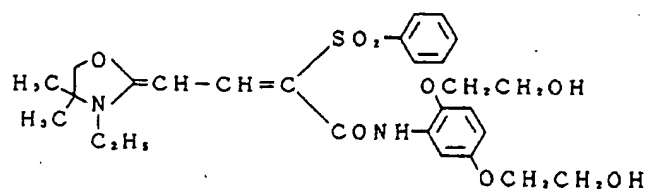
E-10



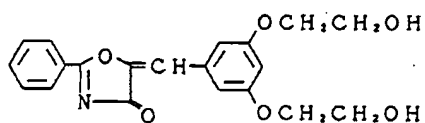
E-11



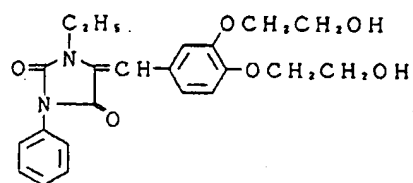
E-12



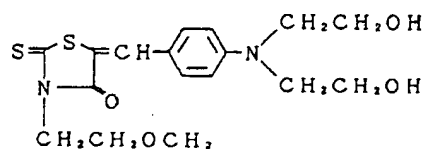
E-13



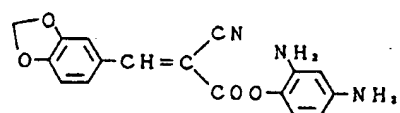
E-14



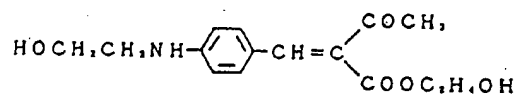
E-15



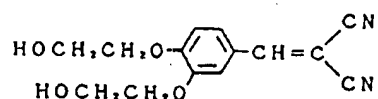
E-20



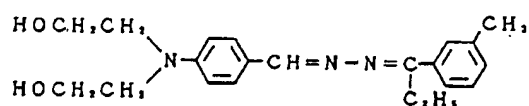
E-21



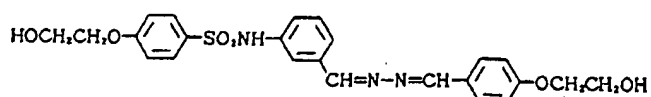
E-22



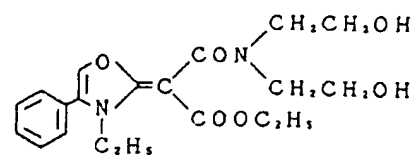
E-23



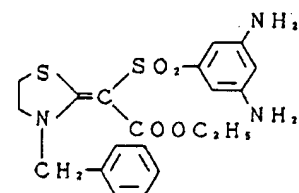
E-24



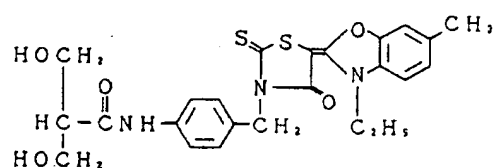
E-16



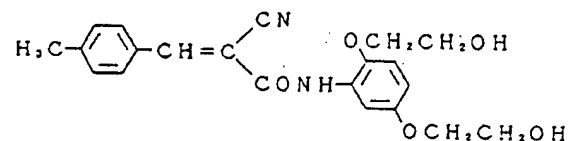
E-17



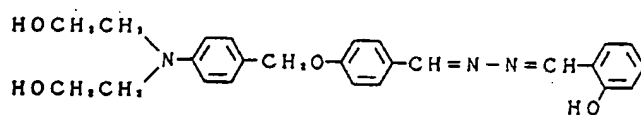
E-18



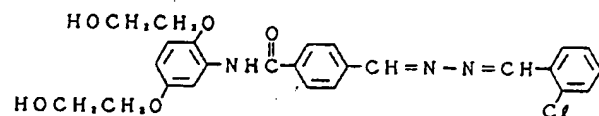
E-19



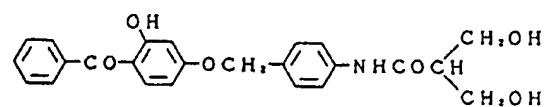
E-25



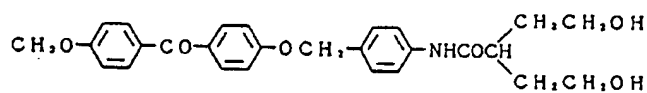
E-26



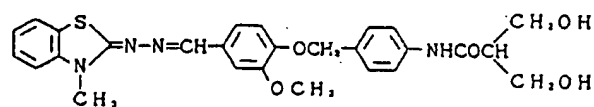
E-27



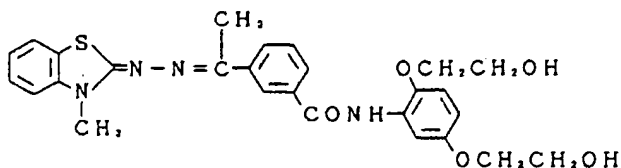
E-28



E-29



E-30



本発明の重合体はポリイソシアナート化合物とOH基及びNR₂H基のうち少なくとも2個の基を含む化合物を重付加反応させることにより得られるが、詳しい反応条件についてはたとえば日本化学会編新実験化学講座19巻高分子化学〔I〕(丸善)のp.150～156に記載されている。

以下具体的合成例について説明する。

合成例1 例示化合物E-2の合成

3-アニリノアクロレインアニル(29g)とエチルフェニルスルホニルアセテート(30g)を無水酢酸(30ml)中で85～90℃に2時間加熱する。減圧下に無水酢酸を除きエチルアルコール200mlとジヒドロキシエチルアミン(21g)に加えて還流する。

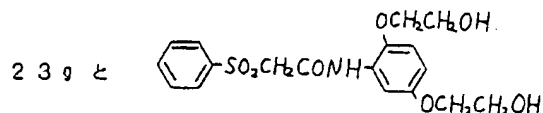
反応後、氷水にあげ沈澱を口取する。

得られた沈澱物を精製すると目的物30gが得られた。

合成例2 例示化合物E-5の合成

米国特許 3,761,272の方法で合成した2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)-2H-

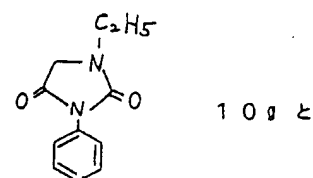
トニトリルを留去し、60℃まで冷却、メタノール600ml、イソプロパノール300mlを加え溶解する。水冷で結析させ沈澱を口取する。この化合物



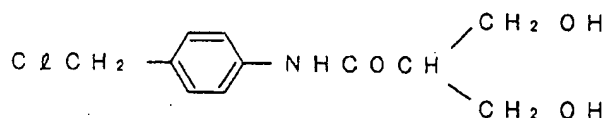
23gと24.4g、ハイドロキノン2gをトリエチルアミン13.1gを溶解したアセトニトリル300mlに加え、この混合液に無水酢酸20gを、50℃で加える。滴下後、2時間還流し、室温まで冷却すると沈澱が生ずる。この沈澱をメタノールから再結晶し、目的物20gを得た。

IR、NMRで構造を確認した。

合成例4 例示化合物E-14の合成

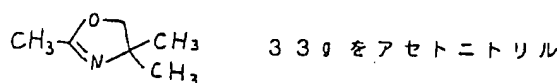


ベンゾトリアゾール22.7g、

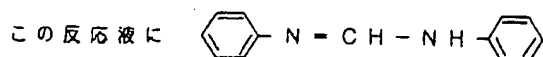


24.3g、炭酸カリウム13.8g、ヨウ化ナトリウム1gとメチルエチルケトン150mlの混合物を撈拌しながら24時間還流した。室温まで放冷後、不溶物を口別して口液を濃縮後精製すると目的物26.0gが得られた。

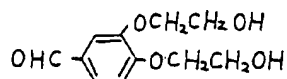
合成例3 例示化合物E-12の合成



600mlに溶解し、還流する。この中へエチレンアイオダイド55gを2時間かけて滴下する。滴下後6時間反応をつづけ室温まで冷却する。

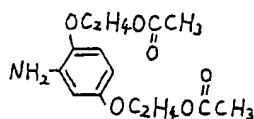
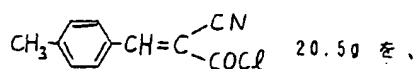


63gを加え再び還流する。5時間反応後、アセ



11g を、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.5g を溶解した。2-メトキシエタノール 100 ml 中で還流し、メチルアミン 1 ml を加える。1 時間還流後、室温まで冷却し、生じた沈澱をメタノールから再結晶すると、目的物 12g が得られた。構造は IR, NMR で確認した。

合成例 5 例示化合物 E-19 の合成



29.7g とピリジン 9.5g、アセトニトリル 80 ml の溶液に滴下した。反応温度を 40℃ 以下で 2 時間反応させた後、反応液を水あけ後、アルカリで

合成例 6 における例示化合物 E-1、D-6 及び D-3 を次表に示す例示化合物に代えた他は合成例 6 と同じにして、重合体 P-2 ~ P-30 を合成した。

以下、
添付
図に

加水分解処理を行なった後、pH を中性にもどして析出する沈澱をろ取してメタノールから再結晶を行い目的物 20g を得た。

合成例 6 重合体 P-1 の合成

ヘキサジオール-ネオペンチルグリコールポリアジベート (MW 1700) 68g (0.04 モル)、例示化合物 E-1 58g (0.17 モル) 及び無水トルエン 50 ml を約 100℃ に加熱する。次に例示化合物 D-6 41g (0.14 モル) 及び例示化合物 D-3、24g (0.14 モル) の混合物をその温度で素早く滴下した。105 ~ 110℃ で 3 時間反応させた後、アセトン 720 ml を加え希釈後、β'-アミノエチル-β-アミノエタンスルホン酸のナトリウム塩の水性溶液 18.4g (0.05 モル) と水 25 ml の混合物をこの溶液に 50℃ で加える。10 分後、生成物を脱イオン水で分散させ溶媒を減圧下、除去する。

ポリウレタン-尿素変性 UV 吸収剤の水性分散液が得られた。固形分 30%。

合成例 7 重合体 P-2 ~ P-30 の合成

| 重合体 | 化合物 E (仕込みモル) | 化合物 D (仕込みモル) |
|------|---------------|---------------------------|
| P-2 | E-2 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-3 | E-3 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-4 | E-4 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-5 | E-5 (0.17) | D-6 (0.18) D-3 (0.10) |
| P-6 | E-6 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-7 | E-7 (0.17) | D-6 (0.14) D-15 (0.14) |
| P-8 | E-8 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-9 | E-9 (0.17) | D-3 (0.16) D-6 (0.12) |
| P-10 | E-10 (0.17) | D-5 (0.28) |
| P-11 | E-11 (0.17) | D-6 (0.14) D-17 (0.14) |
| P-12 | E-12 (0.17) | D-3 (0.10) D-5 (0.13) |
| P-13 | E-13 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-14 | E-14 (0.17) | D-3 (0.14) D-6 (0.14) |
| P-15 | E-15 (0.17) | D-5 (0.15) D-6 (0.13) |
| P-16 | E-16 (0.17) | D-3 (0.10) D-7 (0.18) |
| P-17 | E-17 (0.17) | D-9 (0.28) |
| P-18 | E-18 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-19 | E-19 (0.17) | D-3 (0.14) D-6 (0.14) |

| 重合体 | 化合物E (仕込みモル) | 化合物D (仕込みモル) |
|------|--------------|---------------------------|
| P-20 | E-20 (0.17) | D-6 (0.18) D-16 (0.10) |
| P-21 | E-21 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-22 | E-22 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-23 | E-23 (0.17) | D-5 (0.14) D-6 (0.14) |
| P-24 | E-24 (0.17) | D-3 (0.14) D-6 (0.14) |
| P-25 | E-25 (0.17) | D-6 (0.18) D-9 (0.10) |
| P-26 | E-26 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-27 | E-27 (0.17) | D-9 (0.28) |
| P-28 | E-28 (0.17) | D-3 (0.14) D-6 (0.14) |
| P-29 | E-29 (0.17) | D-6 (0.28) |
| P-30 | E-30 (0.17) | D-6 (0.18) D-16 (0.10) |

られる。これらの群の例およびそれらの作用は Belgische Chemische Industrie 第28巻第16～第20頁(1963年)に記載されている。

一方、本発明の重合体をゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する際、本発明の重合体を溶解するために用いる有機溶媒は分散液を塗布する前あるいは(あまり好ましくないが)塗布した分散液の乾燥中の気化の際に除かれる。

本発明の重合体中に占める紫外線吸収剤部分を有する単量体の割合は通常5～100重量%が望ましいが、膜厚、安定性の点では特に20～100重量%が好ましい。

本発明の重合体はハロゲン化銀写真感光材料の表面保護層、中間層、ハロゲン化銀乳剤層などの親水性コロイド層に添加して用いるが、特に表面保護層又は表面保護層に隣接する親水性コロイド層に用いるのが好ましい。

本発明の重合体の使用量については特に制限はないが1平方メートル当り10～3,000mg、特に50～2,000mgであることが好ましい。

本発明の重合体はハロゲン化銀写真感光材料中、ラテックスとして添加されていることが好ましい。

ラテックスとして添加するには、水溶性基(例えばスルホ基、カルボキシル基)を有するポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物、ヒドロキシアミノ化合物またはポリイソシアナート化合物を用いて、共重合付加反応させるか、変性化してラテックス重合体を得てもよいし、上記水溶性基を有する化合物を用いずに重付加反応させて得られた親油性ポリマーを有機溶媒中に溶かしたものをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散して作ってもよい。

開始剤の例およびその作用は F. A. Bovey 著「Emulsion polymerization」[Interscience Publishes Inc New York 発行1955年 第59～第93頁に記載されている。

乳化重合の際用いられる乳化剤としては界面活性性を持つ化合物が用いられ好ましくは石けん、スルホネートおよびサルフェート、カチオン化合物、両性化合物および高分子保護コロイドが挙げ

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の例としてはカラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、Xレイフィルム、カラーペーパー及びカラー拡散転写法感材などを挙げることが出来る。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として、沃臭化銀、塩臭化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものをを用いることができ、ハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよく、潜像が主として表面に形成されるような粒子であっても、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

又、規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。

又、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用い

てもよく、粒子サイズ分布の広い乳剤（多分散乳剤と称する）を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤（単分散乳剤と称する。）を単独又は数種類混合してもよい。又、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。該カプラーは各々の乳剤層に対し

て乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエローカプラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタカプラーが、赤感性乳剤層にはシアンカプラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料をつくってもよい。

これらカプラーは4当量性、2当量性のどちらでもよい。カプラーには色補正の効果を有しているカラーカプラー及び現像主薬の酸化物とのカップリングによって現像抑制剤、現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が包含される。

芳香族第1級アミン現像剤の酸化物とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カプラー（競合カプラーとも言う）を併用することもできる。

イエローカプラーとしては、公知のアシルアセ

トアニリド系カプラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びビバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

マゼンタカプラーとしては、公知の5-ピラズロン系カプラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カプラー、ピラゾロトリアゾール系カプラー、開鎖アシルアセトニトリル系カプラー、インダゾロン系カプラー等を用いることができる。

シアンカプラーとしては、フェノールまたはナフトール系カプラーが一般的に用いられる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のないカプラー、D I R化合物、画像安定剤、蛍光増白剤等のうち、疎水性化合物の分散は固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いることができ、疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。

又、酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入することもできる。

現像主薬の酸化物又は電子移動剤が層間を移動

して色濁りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤を用いることができる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させてもよいし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に含有させてもよい。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしれない漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて白黒画像を得るには、

現像工程並びに定着工程及び／又は安定化工程を施せばよく、色素画像を得るには露光後、カラー写真処理を行う。カラー処理は、発色現像処理工程、漂白処理工程、定着処理工程、水洗処理工程及び必要に応じて安定化処理工程を行うが、漂白液を用いた処理工程と定着液を用いた処理工程の代わりに、1浴漂白定着液を用いて、漂白定着処理工程を行うこともできるし、発色現像、漂白、定着を1浴中で行うことができる1浴現像漂白定着処理液を用いたモノバス処理工程を行うこともできる。

これらの処理工程に組み合わせて前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処理工程等を行ってもよい。これら処理において発色現像処理工程の代わりに発色現像主薬、またはそのプレカーサーを材料中に含有させておき現像処理をアクチベーター液で行うアクチベーター処理工程を行ってもよいし、そのモノバス処理にアクチベーター処理を適用することができる。

[実施例]

実施例-1

三酢酸セルロース透明ベース上に下記組成をもつ緑感性乳剤層及び保護層を同時重層塗布、乾燥し、試料を作製した。

第1層：緑感性乳剤層

沃化銀7モル%を含む平均粒径1.2 μ の緑感性沃臭化銀乳剤を作製した。

次いで、ハロゲン化銀1モル当り、マゼンタカブラーとして、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-[3-(2,4-ジ- α -ミルフェノキシアセトアミド)ベンツアミド]-5-ピラゾロンを80g、カラードマゼンタカブラーとして、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-4-(1-ナフチルアゾ)-3-(2-クロロ-5-オクタデセニルサクシンイミドアニリノ)-5-ピラゾロンを2.5gそれぞれ秤量してからトリクレジルホスフェート120g、酢酸エチル240mlを混合して加温溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム5gと7.5%ゼラチン水溶液550mlの溶液中に乳化分散したカ

次に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

以下、
余白
を削る

ブラー溶液を前記の乳剤に添加した。

さらにゼラチン硬膜剤を添加して緑感性ハロゲン化銀塗布液を調製し、乾燥膜厚が5.5 μ となるよう塗布した。

第2層：保護層

比較紫外線吸収剤と高沸点溶剤としてトリクレジルホスフェートを(紫外線吸収剤とトリクレジルホスフェートを合計した重量の2倍の重量の)酢酸エチルに加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含むゼラチン溶液中に加えて、コロイドミルにて乳化分散した後、酢酸エチルを蒸発除去して塗布、乾燥し、比較試料を作製した。

一方、比較紫外線吸収剤およびトリクレジルホスフェートの代りに本発明のポリマー紫外線吸収剤を用い、塗布乾燥して本発明に係る試料(第1表参照)を作製した。

保護層のゼラチン量は、比較試料、本発明に係る試料とも10mg/100cm²とした。

第1表

| 試料 | 紫外線吸収剤 | | 高沸点溶剤 |
|----------|--------|----------------------------|-------|
| | No. | 付量 (mg/100c _W) | |
| 1 (比較) | E-1 | 4.0 | 2.0 |
| 2 (比較) | E-1 | 6.0 | 3.0 |
| 3 (比較) | E-5 | 4.0 | 4.0 |
| 4 (比較) | E-5 | 6.0 | 6.0 |
| 5 (比較) | E-9 | 4.0 | 2.0 |
| 6 (比較) | E-9 | 6.0 | 3.0 |
| 7 (比較) | E-13 | 4.0 | 4.0 |
| 8 (比較) | E-13 | 6.0 | 6.0 |
| 9 (比較) | E-16 | 4.0 | 2.0 |
| 10 (比較) | E-16 | 6.0 | 3.0 |
| 11 (本発明) | P-1 | 13.0 | — |
| 12 (本発明) | P-1 | 20.0 | — |
| 13 (本発明) | P-5 | 13.5 | — |
| 14 (本発明) | P-5 | 21.0 | — |
| 15 (本発明) | P-9 | 14.0 | — |
| 16 (本発明) | P-9 | 21.0 | — |
| 17 (本発明) | P-13 | 13.0 | — |
| 18 (本発明) | P-13 | 19.0 | — |
| 19 (本発明) | P-16 | 13.5 | — |
| 20 (本発明) | P-16 | 20.0 | — |

各試料を未露光のまま、1部を55℃80%RHの雰囲気下で7日間保存した後、目視にて表面状態（オイル、結晶等の出現状態）を観察した。評価は以下の3段階で行なった。

- A 出現少又は無
B 出現中
C 出現多

又、未露光の試料を25℃、20%RHで6時間調湿した後、同一空調条件の暗室中において試料の乳剤面側をネオプレンゴムローラーで摩擦した後、下記の処理液で現像、漂白、定着、水洗及び安定化を行ってスタチックマークの発生度を調べた。

| 処理工程 | 温度 | 処理時間 |
|---------|-----|-------|
| (1) 現像液 | 38℃ | 3分15秒 |
| (2) 漂白 | 38℃ | 4分30秒 |
| (3) 定着 | 38℃ | 4分20秒 |
| (4) 水洗 | 38℃ | 3分15秒 |
| (5) 安定化 | 38℃ | 1分05秒 |

なお現像液、漂白液、定着液及び安定液のそれ

その組成は次の通りである。

現像液 (pH = 10.05)

| | |
|-----------------------------------|--------|
| 硫酸ヒドロキシアミン | 2.5 g |
| 4-アミノ-3-メチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン硫酸塩 | 4.56 g |
| ジエチレントリアミノ六酢酸 | 4.75 g |
| K ₂ CO ₃ | 30.3 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 4 g |

水を加えて1ℓとする。

漂白液 (pH = 5.70)

| | |
|------------------------|-------|
| 臭化アンモニウム | 173 g |
| 80%の酢酸 | 20 ml |
| EDTA FeNH ₄ | 103 g |
| EDTA | 27 g |

水を加えて1ℓとする。

定着液 (pH = 6.50)

| | |
|------------|--------|
| チオ硫酸アンモニウム | 800 ml |
| 亜硫酸ナトリウム | 4.6 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 5.0 g |

水を加えて1ℓとする。

安定液 (pH = 7.30)

| | |
|------------------------|--------|
| 40%のホルマリン | 6.6 ml |
| 50%のポリオキシエチル化ラウリルアルコール | 0.6 ml |

水を加えて1ℓとする。

スタチックマークの発生度は下記A～Dの4段階に評価した。

- A: スタチックマークの発生が認められない
B: スタチックマークの発生が少し認められる
C: スタチックマークの発生がかなり認められる
D: スタチックマークの発生がほぼ全面に認められる

結果を第2表に示す。

以下
添付

第2表

| 試料No. | 表面状態 | スタチックマーク |
|----------|------|----------|
| 1 (比較) | C | D |
| 2 (比較) | C | C |
| 3 (比較) | B | C |
| 4 (比較) | C | B |
| 5 (比較) | C | D |
| 6 (比較) | C | C |
| 7 (比較) | B | C |
| 8 (比較) | C | B |
| 9 (比較) | C | D |
| 10 (比較) | C | C |
| 11 (本発明) | A | A |
| 12 (本発明) | A | A |
| 13 (本発明) | A | A |
| 14 (本発明) | A | A |
| 15 (本発明) | A | A |
| 16 (本発明) | A | A |
| 17 (本発明) | A | A |
| 18 (本発明) | A | A |
| 19 (本発明) | A | A |
| 20 (本発明) | A | A |

に塗設した。

第3層：緑感性ハロゲン化銀乳剤層

マゼンタカプラーとして、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-(2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ)-5-ピラソロンを $4.2\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、緑感性塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を銀に換算して $2.5\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、ジブチルフタレート $3.0\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、及びゼラチンを $12.0\text{mg}/100\text{cm}^2$ となる様に塗設した。

第4層：中間層

紫外線吸収剤(第3表)、ジブチルフタレート、2, 5-ジ- α -オクチルヒドロキノン ($0.5\text{mg}/100\text{cm}^2$) 及びゼラチン ($12.0\text{mg}/100\text{cm}^2$) を含有する層。(他の素材の量は第3表に示す。)

第5層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカプラーとして2-[α -(2, 4-ジ- α -ベンチルフェノキシ)ブタンアミド]-4, 6-ジクロロ-5-エチルフェノールを $4.2\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、赤感性塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%

第2表に示す如く、本発明の試料は、表面状態及びスタチックマーク発生度において優れている。

実施例-2

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成した。

第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラーとして α -ビパロイル- α -(2, 4-ジオキソ-1-ベンジルイミダゾリジン-3-イル)-2-クロロ-5-[γ -(2, 4-ジ- α -ミルフェノキシ)フチルアミド]アセトアニリドを $6.8\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、青感性塩臭化銀乳剤(臭化銀85モル%含有)を銀に換算して $3.2\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、ジブチルフタレートを $3.5\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、及びゼラチンを $13.5\text{mg}/100\text{cm}^2$ の塗布付量となるように塗設した。

第2層：中間層

2, 5-ジ- α -オクチルヒドロキノンを $0.5\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、ジブチルフタレートを $0.5\text{mg}/100\text{cm}^2$ 及びゼラチンを $9.0\text{mg}/100\text{cm}^2$ となる様

含有)を銀に換算して $3.0\text{mg}/100\text{cm}^2$ 、トリクレシルフォスフェートを $3.5\text{mg}/100\text{cm}^2$ 及びゼラチンを $11.5\text{mg}/100\text{cm}^2$ となる様に塗設した。

第6層：中間層

ゼラチン ($10\text{mg}/100\text{cm}^2$)、紫外線吸収剤(第3表)及びジブチルフタレートを含有する層。(その他の量は第3表に示す。)

第7層：保護層

ゼラチンを $8.0\text{mg}/100\text{cm}^2$ となる様に塗設した。保護層にはゼラチン硬膜剤を適量添加した。

試料のテストピースを未露光のまま、55℃、80%RHの雰囲気下で3日間保存した後、目視にて表面状態を観察した。評価基準は実施例-1と同じである。

又、未露光の試料を25℃、20%RHで6時間調湿した後、同一空調条件の暗室中において試料の乳剤面側をネオプレンゴムローラーで摩擦した後、下記の処理液で現像、漂白、定着、水洗及び安定化を行ってスタチックマークの発生度を調べた。評価基準は実施例-1と同じである。

| | | | | |
|--------|--------|-------|--------------------------|------|
| 〔処理工程〕 | 処理温度 | 処理時間 | メタ亜硫酸ナトリウム | 15 g |
| 発色現像 | 33℃ | 3分30秒 | 無水亜硫酸ナトリウム | 3 g |
| 漂白定着 | 33℃ | 1分30秒 | EDTA第2鉄アンモニウム塩 | 65 g |
| 水洗 | 33℃ | 3分 | 水を加えて1ℓとし、pHを6.7～6.8に調整。 | |
| 乾燥 | 50～80℃ | 2分 | 結果を第3表に示す。 | |

各処理液の成分は以下の通りである。

以下余白
開
示
不
可
能

〔発色現像液〕

| | |
|-----------------|-------|
| ベンジルアルコール | 12 ml |
| ジエチレングリコール | 10 ml |
| 炭酸カリウム | 25 g |
| 臭化ナトリウム | 0.6 g |
| 無水亜硫酸ナトリウム | 2.0 g |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩 | 2.5 g |
| N-エチル-N-β-メタンシル | |
| ホンアミドエチル-3-メチル- | |
| 4-アミノアニリン硫酸塩 | 4.5 g |

水を加えて1ℓとし、NaOHにてpH10.2に調整。

〔漂白定着液〕

| | |
|------------|-------|
| チオ硫酸アンモニウム | 120 g |
|------------|-------|

第 3 表

| 試料 | 紫外線吸収剤 No. | 第 4 項 | | 第 6 項 | | 評 価 結 果 | |
|----------|---------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------|--------------|
| | | 紫外線吸収 剤付量 mg/100cm ² | 高沸点溶剤 mg/100cm ² | 紫外線吸収 剤付量 mg/100cm ² | 高沸点溶剤 mg/100cm ² | 表面状態 | スタチック マーク |
| 31 (比較) | E-19 | 7.0 | 7.0 | 3.0 | 3.0 | B | D |
| 32 (比較) | E-19 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 33 (比較) | E-19 | 3.0 | 3.0 | 7.0 | 7.0 | C | A |
| 34 (比較) | E-23 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 35 (比較) | E-27 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 36 (比較) | E-29 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 37 (比較) | E-2 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 38 (比較) | E-6 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 39 (比較) | E-10 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 40 (比較) | E-14 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 41 (比較) | E-17 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | B | B |
| 51 (本発明) | P-19 | 14.0 | — | 10.0 | — | A | A |
| 52 (本発明) | P-19 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |
| 53 (本発明) | P-19 | 12.0 | — | 14.0 | — | A | A |
| 54 (本発明) | P-23 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |
| 55 (本発明) | P-27 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |
| 56 (本発明) | P-27 | 12.0 | — | 14.0 | — | A | A |
| 57 (本発明) | P-29 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |
| 58 (本発明) | P-2 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |
| 59 (本発明) | P-6 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |
| 60 (本発明) | P-10 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |
| 61 (本発明) | P-14 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |
| 62 (本発明) | P-17 | 12.0 | — | 12.0 | — | A | A |

第3表より、本発明の試料が比較試料に比べて、表面状態及びスタチックマークの発生度において優れていることがわかる。又、本発明の中でも試料53及び56の如く、第6層の付量を増したものが特に良好であった。

〔本発明の効果〕

以上詳細に説明したように、本発明の重合体を用いることにより、スタチックマークの改良及び過酷な条件下での保存による表面状態の悪化の防止が可能であり、更に薄膜化が可能となる。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

